

⑫ Int. Cl.³
H 01 M 4/80

識別記号

庁内整理番号
7239-5H

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 焼結式電極の製造法

⑮ 特 願 昭55-116189

⑯ 出 願 昭55(1980)8月22日

⑰ 発 明 者 川野博志
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 岩城勉
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

焼結式電極の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 焼結すべき粉末を水性粘着剤と水によりペーストにし、これを押射的に筒状の金属多孔体に付着した後、乾燥、焼結する工程を有する焼結式電極の製造法において、ペーストを塗着した複数の筒状の金属多孔体を、ペースト塗着時の乾燥工程でかつ完全乾燥する前に、一体化し、その後完全乾燥し、焼結することを特徴とする焼結式電極の製造法。

(2) 筒状の金属多孔体に塗着されるペースト組成が異なる特許請求の範囲第1項記載の焼結式電極の製造法。

(3) ペーストを塗着した金属多孔体を一体化する手段が、ローラプレスより筒状にプレスすることからなる特許請求の範囲第1項記載の焼結式電極の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ニッケル-カドミウムアルカリ電池、ニッケル-鉄アルカリ電池、焼結式ガス拡散電極などの焼結基板あるいは極板に使用されている焼結式電極の製造法に関するものである。

従来より、この種の電極の製造法としては、焼結すべき金属粉末あるいは金属を主体とした粉末を焼結体を兼ねた金属多孔体を中心に配して炭素製の型内へ充てんし、還元雰囲気中で加熱して、焼結する方法が行われている。しかし、この方法では製造工程を自動化あるいは連続化することに対して不都合な面が多く、製造コストの低廉化に限界があった。

この焼結式電極製造法の改良として、スラリー法と称する電極の製造法が実用化されてきた。この方法は粉末を炭素製の型内へ充てんすることなく、水と水性粘着剤により焼結すべき粉末をペーストにし、このペースト内を金属多孔体を通過させてペーストを金属多孔体の両面に塗着し、スリットにより一定厚さに調整し、乾燥すれば、粉末を充てんした場合と同じものが得られる。した

がつて、この方法を用いれば、充てん中の粉じんの問題もなく、とくに、製造工程の自動化、連続化が容易にでき、電極のコストの低廉化が期待できる。このように背景より、スラリー法による焼結式電極の製造法が広く実用化されてきた。

しかし、この方法にも、いくつかの問題は残されている。たとえば、ここで用いられる金属多孔体は、電極の強度の向上、あるいは金属多孔体からの剥離防止などの観点より、薄い帯状の金属板に無数の孔を開けたパンチングメタルが使用されている。このパンチングメタルは、平面的なものに近い。両面にペーストを塗着してもペーストの保持力が極めて弱く、電極としては 1mm 以下、好ましくは 0.5mm 以下の電極を製造するだけ満足している。反面、それ以上の厚さの電極を得ようとする場合、焼結後、焼結前にペーストが落下したり、分岐後および焼結後に電極表面に亀裂が生じたりする。また、平面的でない金属多孔体、たとえばエキスパンドメタルなどを用いた場合は、比較的厚い電極を得ることができるが、引張り強度、伸

びに対して弱いため、金属多孔体を補強するとか、極めて低い粘度のペーストにする必要があり実用的には限界が多い。

これらの問題があるため、厚手の電極を得る場合は、従来の粉末充てん方式により製造されているのが現状である。さらに、燃料電池などでよく用いられているガス拡散電極についても、焼結式電極が採用されてきた。この電極の製造法についても、前述したようにスラリー法で製造した方が有利である。しかしながら、この場合は一段と高多孔度の基質が必要とされることから、亀裂の生じない厚さの薄い電極を得ることは、さらに困難であった。また、この種の電極においては、液相になる面とガス側になる面の組成を変化させ、とくに液相面を高多孔度化させたものが特性面ですぐれている結果が得られている。このような2層の電極を得る場合とか厚さの薄い電極を得ようとする場合、どうしても現在のスラリー法によると対応できない面がある。

このようなスラリー法の改良策として、ペース

トの焼結工程を2回に分けて行うことがなされてきたが、この方法によると、乾燥、焼結工程を2回必要とするため、装置的にも複雑になる欠点がある。また、焼結工程を1回だけにし、乾燥工程のみ2回にすることも考えられるが、乾燥後の電極は強度的に弱く、2層目のペーストタンク内へ入る時、あるいはペースト内の通過中に最初に塗着されたペーストが、金属多孔体から剥離し、この剥離した粉塊が2層目のスリット内に蓄積し、それに塗着されなくなるようことが起こる。さらに、この場合に用いる金属多孔体は、前述したパンチングメタルを使用する場合はせいぜい金属多孔体は 1mm 以内の厚さのものが適当で、それ以上になると支持体としての効果が少なくなり、亀裂の発生、ペーストの落下が起こる。

したがって、本発明は、以上のような従来の欠点を除去し、 1mm 程度以上の厚さの薄い焼結式電極を容易に製造する方法を提供することを目的とする。本発明はまた、ガス拡散電極のように高多孔度の膜を有する2層以上の焼結式電極を提供す

ることをも目的とする。

本発明は、多孔の金属多孔体を用い、ペースト塗着工程まで並行して搬送し、しかも、完全乾燥する前、すなわち焼着力が残っている状態で一体化し、その後、完全乾燥し、焼結することを特徴とする。

本発明によれば、ペーストの保持力の弱いパンチングメタルを用いても容易に厚さの薄い電極を得ることができる。しかも1層の焼結工程で従来の厚さの薄い電極と同程度の強度を有する電極を得ることができる。また、多孔体に塗着するペーストの組成を定めることにより、多孔度あるいは組成の異なる複合電極を容易に得ることができる。以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

第1図はニッケルカドミウムアルカリ電池のニッケル正極の基質の製造工程を示す。この図において、1、1'は厚み 0.1mm の鉄製のパンチングメタルにニッケルメッキを施した金属多孔体であり、ロール2、3で巻かれている。3、3'はカーボニ

ニッケル粉末とカルボキシメチルセルロースの3重量パーセント水溶液とを重量比で2:1の割合で混合したペースト。4.4はペースト3を収容した筒である。

全層多孔体1.1はペースト筒4.4の下部より入り、筒内でペーストが全層多孔体の両面に付着し、1mmに設定されたスリット5.5を通過することにより一定厚さに調整される。ついで、乾燥炉6に導かれ、2つのペーストが塗着された帯状の全層多孔体1.1はガイドローラ7.7を経て一体化される。この場合、乾燥炉6に対応する下の乾燥が早い。ガイドローラに未乾燥のペーストが付着するようにはなかつた。

この実施例では、さらに、強固に一体化するために、加圧ローラ8.8を通過させることにより、一定距離を隔ち帯状にプレスした後、850℃に設定された焼結炉9で焼結した。この帯状にプレスした部分は、帯状とした場合の集電効果が良好であり、大型電池にした場合はガス抜きがスムーズに行き、充放電特性の向上につながる。帯状に

プレスする部分は周辺部のみでもよい。

このようにして得られたニッケル焼結体は、厚さが1.5-1.7 mmになったにもかかわらず亀裂もなく、粉末充てん法による従来のものと外観は全く同じものが得られた。

つぎに、本発明の効果を調製するため、この焼結帯板を用いて、公称容量100Ahの焼結式ニッケル-カドミウム電池を試作した。正極として上記の焼結帯板に硝酸ニッケル塩を用いて、化学浸法により、正極活性物を添加した。また、負極にも同じ焼結帯板を用い、公知の方法により負極活性物を添加した電極を用いた。いずれの電極も大きさは170mm×130mm、厚さは1.5mmで、正極10枚、負極9枚を使用し、セパレータとしてポリアイドとセロハンを併用した。また、電解液は30%の苛性カリ水溶液を用いた。この電池をAとする。

比較のため、粉末充てん法により作られた焼結帯板を用い、上記と同じ大きさ、厚さの板板とし、構成枚数も同じにした電池Bを試作した。ま

た、従来のスラリー法により得られた焼結帯板を用いて、同じ公称容量の電池Cを試作した。この場合、電極の大きさは同じであるが、厚みが0.8mmであるため、活性物を充てんした後、2枚を一つにして使用した。したがって、実質正極20枚、負極18枚を用いた。

これらの電池を2サイクル充放電した後、100A、200A、300Aで放電した結果を第2図に示す。この結果により300A放電については、構成枚数の多い電池Cが放電電圧、容量ともに若干低くなったが、100A、200A放電では大差がみられなかつた。これらの結果を総合的に比較すると、本発明による電池AとBにおいては、充放電特性については大差がなく、電極製造工程において、有利である本発明の方法がすぐれていることがわかる。電池AとCにおいては、Aは高率放電においても、Cとの差はほとんどなく、従来の法は水質の極微少の2倍必要であり、活性物充てん工程、電池組み立て工程が複雑になり、コストアップを招くなど不利な面が大きくなる。以上

のように本発明により、電池製造コストの低下が期待できる。

実施例2

第1図の焼結帯板製造工程を用いて、燃料電池用空気極を試作した結果を示す。

第1図に示したペーストを収容した筒4.4に同じ組成のペーストでなく、第1表に示すように異なる組成のペーストを用いた。表中CMCはカルボキシメチルセルロースを表す。

第1表

| | ニッケル粉末 | 活性炭 | アセチレン/ブレンク | 3%CMC |
|---------|--------|-------|------------|-------|
| ペースト筒4 | 90% | 9.5% | 0.5% | 30% |
| ペースト筒4' | 87% | 12.5% | 0.5% | 30% |

また、スリット5.5の間隔は0.8mm、焼結炉の温度は900℃に設定し、その他の部分は実施例1に示したものと同様とし、焼結帯板を得た。このようにして得られた焼結帯板は1.2-1.3 mmの厚になった。これを60mm×60mmの大きさに切断し、ニッケル板をスポット溶接してリード板とし、

電気特性として、パラジウム触媒を2mg/cm²に塗布し、公知の方法により防水処理をした。

図3は電極の特性試験に用いた装置を示す。この図において、10は試験用空気等、11は透明ポリ塩化ビニル製の電槽、12は対極でニッケルネットを用いた、13は電解液で、30重量パーセントの苛性カリ水溶液である。

試物質である炭素は空気中より自然乾燥で取り入れ、150mA/cm²の電流密度で過電圧をかけた時の放電電位の経時変化を第4図の曲線aで示す。この図用いた対極電極は酸化水銀電極である。比較のために、従来の粉末方式、ペースト式あるいは粉末方式による2層焼結基盤を、上記と同様の条件で作製し、触媒添加、防水処理も同様にし、電極とした場合の特性試験を第4図に示す。これらのペースト組成、粉末組成については第2表に示す。

以下 余 白

第 2 表

| 充てん方式 | 記号 | 焼結基盤 | 組 成 | | | |
|--------|----|-------|--------|------|-----------|----------|
| | | | ニッケル粉末 | 活性炭 | アセチレンブラック | 3%CMC水溶液 |
| 粉末方式 | b | 1層焼結体 | 91% | 9.5% | 0.5% | |
| , | c | 2層 | 92% | 7.5% | 0.5% | |
| | | | 90% | 9.5% | 0.5% | |
| ペースト方式 | d | 1層 | 90% | 9.5% | 0.5% | 30% |

第2表から分かるように、ペースト方式は、粉末方式に比べ、炭素層を多く使用している。これは、同じ焼結した場合、ペースト式がわずかにあるが炭素の多いものが得られるからである。したがって、ペースト式で焼結体を得た場合の方が炭素層の多いものが得られ、特性的にもすぐれた電極を得ることができる。また、2層焼結体にした場合、片方は炭素量を低下させ炭素量の多いものとし、他の面は炭素を増大させることにより特性向上に寄与することになり、すぐれた電極が得られる。そのような観点より、第4図をみた場合、本発明による電極材料も特性がすぐれている。

以上のようば、本発明によれば、特性のすぐれた焼結炭素層を連続的に得ることができる。

4. 14項の効果を説明

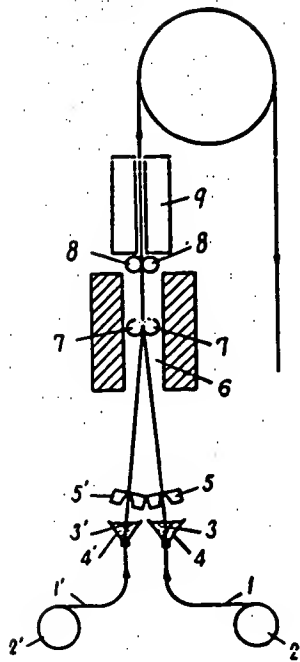
第1図は本発明の実施例における焼結式電極基盤の断面図を示す。第2図は各種の焼結式基盤を用いたニッケル-カドミウム電極の放電特性を示す。第3図は電極の特性試験に用いた装置の断面図。第4図は各種の電極の放電

4位の経時変化を示す図である。

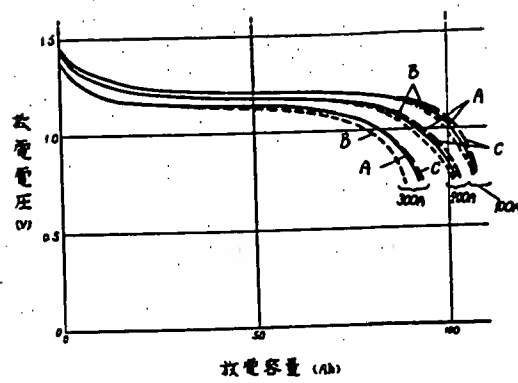
1、1'.....金属多孔体、3、3'.....ペースト、6.....乾性炉、7.....ガイドローラ、8.....加圧ローラ、9.....焼結炉。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名

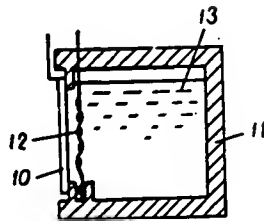
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

